

538,475

Rec'd PCT/PTO 07 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/052809 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 1/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011919

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 57 499.5 10. Dezember 2002 (10.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAIZIK, Alfred
[DE/DE]; Gendorfer Strasse 30, 45772 Marl (DE).
MASCHMEYER, Dietrich [DE/DE]; Wickingstrasse
5 a, 45657 Recklinghausen (DE). RÖTTGER, Dirk
[DE/DE]; Westerholter Weg 67, 45657 Recklinghausen
(DE). NIERLICH, Franz [AT/DE]; Vikariestrasse 16,
45768 Marl (DE). BORGMANN, Cornelia [DE/DE];
Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-
CHEMIE GMBH; Intellectual Property Management,
Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1-OLEFINS BY CATALYTICALLY SPLITTING 1-ALKOXYALKANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1-OLEFINEN DURCH KATALYTISCHE SPALTUNG VON
1-ALKOXYALKANEN(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1-olefins from 1-alkoxyalkanes, particularly for producing 1-octene
from 1-alkoxyoctane, by effecting a base catalyzed elimination of alcohols.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus 1-Alkoxyalkanen,
insbesondere die Herstellung von 1-Octen aus 1-Alkoxyoctan, durch basische katalysierte Alkoholabspaltung.

WO 2004/052809 A1

Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen durch katalytische Spaltung von 1-Alkoxyalkanen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinen aus 1-Alkoxyalkanen, insbesondere die Herstellung von 1-Octen aus 1-Alkoxyoctan, durch katalytische Alkoholabspaltung unter nicht isomerisierenden Bedingungen.

Olefine zählen wegen ihrer Reaktivität zu den wichtigsten Synthesebausteinen der organischen Chemie. Sie sind Vorstufen für eine Vielzahl von Verbindungen, wie beispielsweise Aldehyde, Ketone, Alkohole, Karbonsäuren und Halogenverbindungen. In großen Mengen werden sie zur Herstellung von Homo- oder Cooligomeren und Homo- und Copolymeren verwendet, wie beispielweise Polyethylen oder Polypropylen.

Ethen und Propen werden durch Steamcracking oder durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen weltweit in großen Mengen hergestellt. Dabei fallen beträchtliche Mengen an C₄-Olefinen (Isobuten, 1-Buten, 2-Butene) und C₅-Olefine an.

Olefine mit mehr als vier C-Atomen nehmen in ihrer Isomerenzahl rasch zu. Eine Trennung solcher Isomerengemische, wie sie z.B. bei Crackverfahren anfallen, ist technisch aufwendig.

Höhere Olefine können linear oder verzweigt sein, wobei die Lage der Doppelbindung endständig (terminal, α -Olefine, 1-Olefine) oder innenständig (intern) sein kann. Die linearen α -Olefine (LAO) stellen davon die industriell bedeutendste Produktgruppe dar.

Geradkettige α -Olefine wie 1-Hexen und 1-Octen werden in großen Mengen in der Produktion verschiedener chemischer Produkte eingesetzt. So werden beispielsweise aus 1-Octen oberflächenaktive Stoffe, Weichmacher, Schmierstoffe und Polymere hergestellt. Ein wirtschaftlich wichtiges Einsatzgebiet ist die Verwendung von 1-Octen als Comonomer in Polymerkunststoffen, insbesondere in modifiziertem Polyethylen und modifiziertem Polypropylen.

Höhere lineare Olefine werden z. B. durch Aufbaureaktionen auf der Basis von Ethen bzw.

durch Dehydrochlorierung von n-Chlorparaffinen erzeugt.

Ethen kann mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren (Triethylaluminium) oligomerisiert werden, wobei ein Gemisch von unverzweigten α -Olefinen mit gerader C-Zahl anfällt.

- 5 Weitere Herstellverfahren für α -Olefine basieren ebenfalls auf Ethen als Einsatzstoff, unterscheiden sich jedoch wesentlich durch den zur Oligomerisierung eingesetzten Katalysator (siehe: „Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Edited by B.Cornils, W.A.Herrmann, VCH Verlag Weinheim 1996, Vol. 1, S. 245-258). So wird in dem von Shell entwickelten SHOP-Prozess (Shell higher olefin process) ein Nickel-
10 Phosphinkomplex-Katalysator für die Ethen-Oligomerisierung verwendet (siehe: K.Weissermel, H.-J.Arpe, „Industrielle Organische Chemie“, VCH Verlag Weinheim 1994, 4.Aufl, S. 95 ff.).

- Nach einer Variante des SHOP-Prozesses können aus Ethen unverzweigte α -Olefine mit gerader und ungerader C-Zahl hergestellt werden. Dieses Verfahren umfasst drei
15 Reaktionsschritte, nämlich Ethenoligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung, d. h. Verschiebung der Doppelbindungen, und Kreuzmetathese (Ethenolyse) des Olefingemisches mit innenständigen Doppelbindungen mit Ethen.

- Für die Herstellung von Olefinen auf Basis von n-Paraffinen haben sich unter anderem
20 thermisches Cracken, katalytische Dehydrierung und chlorierende Dehydrierung (Chlorierung und anschließende Chlorwasserstoffabspaltung) bewährt.

Bei diesen Verfahren entstehen Olefine mit überwiegend innenständigen Doppelbindungen, die durch Kreuzmetathese zu α -Olefinen umgesetzt werden können.

25

Die obengenannten Verfahren zur Herstellung von höheren Olefinen haben allerdings den Nachteil, dass immer eine Vielzahl an α -Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge gebildet wird, die zum einen aufwendig getrennt werden müssen, zum anderen die Ausbeute des gewünschten α -Olefins stark mindern.

30

Die zur Zeit für die Herstellung von 1-Octen angewandten Verfahren basieren hauptsächlich auf dem Rohstoff Ethen. Man erhält Olefingemische, aus denen 1-Octen durch Destillation

gewonnen wird. Beispielsweise kann nach dem SHOP-Verfahren unter optimierten Reaktionsbedingungen nur ein Olefingemisch mit einem 1-Octen-Gehalt von maximal 25 Gew.-% erhalten werden.

- 5 Neben den Verfahren auf Ethen-Basis hat darüber hinaus auch die Isolierung von 1-Octen aus dem Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese eine technische Bedeutung erlangt.

In der Literatur sind neben den Herstellverfahren auf Basis von Ethen auch Verfahren bekannt, die als Rohstoff für die 1-Octen-Herstellung 1,3-Butadien verwenden.

10

- Bei der Verwendung von 1,3-Butadien als Rohstoffbasis wird 1-Octen nicht auf dem direkten Syntheseweg, beispielsweise über eine Dimerisierung erhalten, sondern über mehrere Reaktionsschritte. So beschreibt WO 92/10450 ein Verfahren, bei dem 1,3-Butadien vorzugsweise mit Methanol oder Ethanol zu einem 2,7-Octadienylether umgesetzt wird, der
15 nach Hydrierung zum Octylether (z. B. 1-Methoxyoctan) an einem sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum 1-Octen gespalten wird. In EP 0 440 995 wird ein analoger Weg beschritten, die Umsetzung erfolgt im ersten Schritt jedoch mit einer Carbonsäure. Charakteristisch für alle Verfahren ist der erste Prozessschritt, den man allgemein als Telomerisation bezeichnet. Bei der Telomerisation wird allgemein ein Telogen (wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol und Carbonsäure) mit einem
20 Taxogen (1,3-Butadien, 2 Äquivalente) zu einem Telomer umgesetzt.

- Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von 1-Octen auf der Basis von Butadien, wie beispielweise in WO 92/10450 oder EP 0 440 995 beschrieben, wird das 1-Octen durch Spaltung eines an 1-Position substituierten n-Octans (Alkoxyoctan) erhalten. Die Selektivitäten
25 in diesem Schritt sind dabei oftmals unbefriedigend. So wird in WO 92/10450 bei der Spaltung von 1-Methoxyoctan an reinen Aluminiumoxid oder an sauer modifizierten Aluminiumoxid bei einem Umsatz von 80 % eine Selektivität zu Octenen von nur 66 % erreicht.

Auch die Spaltung von 1- und 2-Octanolen und C_8 -Alkylestern sowie 1-Alkoxyoctan zu 1-Octen ist in der Patentliteratur bekannt.

- 30 -

Die Spaltung von tert.-Butanol zu Wasser und Isobuten wird in EP 0 726 241 mittels saurer Ionenaustauscher in einer Reaktivdestillation durchgeführt. Die Übertragung dieses

Reaktorkonzepts zur Spaltung von Methyl-tert.-butylether zu Wasser und Isobuten kann EP 1 149 814 entnommen werden.

JP 02172924 beschreibt die Spaltung (Dehydratation) von 1-Octanol, das durch eine
5 Telomerisationsreaktion von 1,3-Butadien mit Wasser und anschließende Hydrierung erhalten wurde zu 1-Octen und Wasser. Als Katalysator für die Spaltung kommt unter anderem ein mit Natriumhydroxid modifiziertes Calciumphosphat zum Einsatz.

EP 0 440 995 beschreibt die thermische Spaltung von Alkylestern, erhalten aus einer
10 Telomerisationsreaktion und anschließender Hydrierung, zu 1-Octen. Es werden keine Katalysatoren in der Spaltungsreaktion eingesetzt.

Die Spaltung von Alkoxyalkanen (Ether) zu Olefinen ist ebenfalls bekannt. Einige Arbeiten wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts publiziert, beispielsweise die Spaltung von Ethern über
15 saurem Ton (japanese acid clay) (W. Ipatiew, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1904, 37, 2961; K. Kashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1930, 25).

Die Spaltung eines Methylethers in Gegenwart von Aluminiumoxid, Aluminiumphosphaten, Aluminiumsilikaten und Mischungen von Aluminiumsilikaten mit Metallphosphaten und
20 Metallsulfaten ist Gegenstand des Patents US 2 561 483.

In CN 1158277 A werden Katalysatoren, ausgewählt aus modifiziertem Siliziumoxid (SiO_2), Thoriumoxid (ThO_2), den Oxiden der Erdalkalimetalle, der seltenen Erden und der Metalle der Gruppe IV B für die Spaltung von Alkoxyalkanen (Ethern) beansprucht.

25 CN 1165053 offenbart die Spaltung von 1-Methoxyoctan (Octylmethylether) zu 1-Octen in Gegenwart eines mit Magnesiumoxid modifizierten Siliziumoxides. Mit diesen MgO-SiO_2 -Katalysatoren konnten bei 1-Methoxyoctan-Umsätzen von über 80 % 1-Octen -Selektivitäten von über 95 % erzielt werden.

30 Die Spaltung von 1- Alkoxyalkanen kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase durchgeführt werden. In allgemeinen wird die Spaltung von 1-Alkoxyalkanen zu 1-Olefinen als

eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion durchgeführt. DE 101 05 751 offenbart zu diesem Zweck die Verwendung von SiO_2 und Al_2O_3 , beides unmodifiziert als Reinstoff.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bekannten Verfahren zur Spaltung von
5 Alkoxyalkanen oder Alkanolen an sauren Katalysatoren wie sulfonierten Ionenaustauscherharzen, Al_2O_3 oder SiO_2 durchgeführt werden. Saure Verbindungen katalysieren jedoch nicht nur die Spaltung, sondern auch die Isomerisierung der erhaltenen 1-Olefine zu Olefinen mit innenbeständigen Doppelbindungen.

10 Neben dem gewünschten Wertprodukt 1-Olefin werden daher als Nebenprodukte unerwünschte innenständige Olefine gebildet, die nur schlecht vom Wertprodukt 1-Olefin abgetrennt werden können. Unter isomerisierenden Bedingungen kann ein 1-Olefin bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in Olefine mit innenständigen Doppelbindungen umgesetzt werden. Bei der Herstellung von 1-Olefinen ist die Bildung von Olefinen mit
15 innenständigen Doppelbindungen (interne Olefinisomere) aus zwei Gründen unerwünscht, zum einen wegen des Ausbeuteverlustes und zum anderen wegen des technischen Aufwands für die Abtrennung des 1-Olefins von internen Olefinisomeren, da die Siedepunkte der isomeren Olefine nahe beieinander liegen.

20 Die Forderung für ein technisches Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefins aus einem 1-Alkoxyalkan oder aus einem Alkanol ist daher eine selektive Spaltung zu dem Zielprodukt, unter weitgehender Minimierung einer anschließenden Isomerisierung des gebildeten 1-Olefins.

25 Es wurde nun gefunden, dass in Gegenwart von basischen Katalysatoren auf Basis von modifizierten Aluminiumoxiden oder Zirkondioxid im Vergleich zu den bislang verwendeten saueren Katalysatoren die Selektivität der Spaltung von Methoxyalkanen zu 1-Olefinen und das Verhältnis von 1-Olefin zu innenständigen Olefinen deutlich verbessert wird.

30... Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von α -Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen durch katalytische Spaltung von 1-Alkoxyalkanen, wobei die Spaltung an Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid enthaltend 0.01 bis 10 Gew.-% mindestens eines

Alkali- und/oder Erdalkalioxids, durchgeführt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Alkoxyalkane mit der allgemeinen Struktur (R1)-CH₂-CH₂-O(R2) an den erfindungsgemäßen Katalysatoren zu den entsprechenden 1-Olefinen mit der allgemeinen Struktur (R1)-CH=CH₂ umgesetzt werden.

Analog können Verbindungen der allgemeinen Formeln (R1)-CH₂CH₂-OH oder (R1)CH(OH)CH₃ zu 1-Olefinen mit der Formel (R1)-CH = CH₂ umgesetzt werden.

Die Gruppe (R1) ist dabei bevorzugt eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, die Gruppe (R2) bevorzugt eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

Bevorzugte Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind 1-Octen, 1-Penten, Isobuten oder 1-Buten.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten α -Olefine weisen bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome auf.

Bei der Spaltung von 1-Alkoxyalkanen werden insbesondere 1-Methoxyoctan, 1-Ethoxyoctan, tert.-Butylmethylether und/oder tert.-Amylmethylether, tert.-Amylethylether oder tert.-Amylbutylether zu den entsprechenden α -Olefinen und Alkoholen gespalten, wobei als Olefin bevorzugt 1-Octen, 1-Penten, Isobuten oder 2-Methyl-1-Buten erhalten wird.

Die Spaltung der 1-Alkoxyalkane zum 1-Olefin wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt als eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion durchgeführt.

Als Katalysatoren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt basische und stark basische Katalysatoren verwendet. Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren enthalten als Hauptkomponenten Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid sowie Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetalloxide. Als weitere Komponenten können im Katalysator Titandioxid, Siliciumdioxid und/oder Thoriumoxid mit 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sein. Diese Katalysatoren sind basisch im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Der Anteil an basischen Metalloxiden (Hydroxide werden in Oxide umgerechnet) im Katalysator beträgt bevorzugt 0,01 bis 10 Massen-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Massen-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 3 Massen-%. Bevorzugte Alkalimetalloxide sind Natrium- und/oder Kaliumoxid. Als Erdalkalimetalloxide werden bevorzugt Magnesium-, Strontium- und/oder Bariumoxid eingesetzt.

Bevorzugt werden γ -Aluminiumoxide mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 350 m²/g, bevorzugt 120 – 250 m²/g eingesetzt. Die Katalysatoren werden nach bekannten Methoden hergestellt. Gängige Methoden sind beispielsweise Fällung, Tränkung oder Besprühung eines Al₂O₃-Körpers mit einer entsprechenden Salzlösung und anschließende Calcinierung.

Die Katalysatoren werden zweckmäßig in Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strangextrudaten oder Ringen eingesetzt.

Die Spaltung des 1-Alkoxyalkan kann in Gegenwart von Stoffen erfolgen, die unter den Spaltbedingungen inert beziehungsweise weitgehend inert sind. So können beispielsweise Stickstoff oder Argon, aber auch Wasser, Wasserdampf oder Alkane wie beispielsweise Methan, Propan oder auch Dimethylether zugesetzt werden. Bevorzugt liegt der Anteil dieser inerten Stoffe zwischen 0 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 50 und, zwischen 0 und 30 und, zwischen 0 und 20 oder zwischen 0 und 10 Vol.-%.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Spaltung der 1-Alkoxyalkane in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase an suspendierten oder stückigen im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bevorzugt wird die kontinuierliche Spaltung an im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt.

Bei der kontinuierlichen Spaltung können unterschiedliche Verfahrensvarianten gewählt werden. Sie kann adiabatisch, polytrop vorzugsweise praktisch isotherm, d. h. mit einer Temperaturdifferenz von typischerweise kleiner als 10 °C, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im letzteren Falle kann man alle Reaktoren, zweckmäßig Rohrreaktoren praktisch isotherm betreiben. Bevorzugt wird die Spaltung im geraden Durchgang betrieben. Sie kann jedoch auch unter Produktrückführung betrieben werden. Es ist möglich, zwischen den Reaktoren zumindest teilweise die Produkte abzutrennen.

Die Spaltung von 1-Alkoxyalkanen kann bei Temperaturen zwischen 100 und 600 °C, bevorzugt zwischen 200 und 450 °C, besonders bevorzugt zwischen 280 und 350 °C erfolgen. Die Spaltung kann auch bei deutlich geringeren Temperaturen wie z. B. 100 – 250 °C, bevorzugt 100 – 200 °C durchgeführt werden, wie z. B. bei der Spaltung von Methyl-tert.-
5 butylether (MTBE) oder tert.-Amylmethylether (TAME).

Der Druck (absolut), unter dem die Spaltung durchgeführt wird, liegt typischerweise zwischen 0,1 und 25 bar. Bevorzugt werden Drücke zwischen 0,2 und 10 bar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 bar. Die Weight-Hourly-Space-Velocity (WHSV), angegeben in Gramm
10 Edukt pro Gramm Katalysator pro Stunde, beträgt bevorzugt 0,01 bis 30 h⁻¹, besonders bevorzugt 0,1 – 15 h⁻¹, ganz besonders bevorzugt 0,5 – 10 h⁻¹.

Die Spaltung der 1-Alkoxyalkane zu 1-Olefinen kann unter vollständigem oder teilweisen Umsatz durchgeführt werden. Nicht umgesetztes Edukt kann, nach Abtrennung des gebildeten
15 1-Olefins und gegebenenfalls anderer Spaltungsprodukte, in die Spaltung zurückgeführt werden. Es ist dabei auch möglich, nur das 1-Olefin und gegebenenfalls einen Teil der Spaltprodukte abzutrennen und den Rest in die Vorreinigung vor der eigentlichen Spaltung zurückzuführen.

Bevorzugt wird die Spaltung unter teilweisem Umsatz durchgeführt. Der Umsatz beträgt dabei
20 zwischen 10 und 95 %, besonders bevorzugt zwischen 30 und 95 %, ganz besonders bevorzugt zwischen 70 und 95 %.

Die Abtrennung des Zielprodukts, des 1-Olefins, von den anderen Komponenten des Austrags der Spaltung erfolgt nach bekannten Verfahren wie beispielsweise Phasenseparation,
25 Extraktion, Wäsche oder Destillation.

Der Reaktionsaustrag wird in eine Olefinfraktion und eine Fraktion, die nicht umgesetztes Alkoxyalkan, Alkohol, Wasser und gegebenenfalls andere Nebenprodukten enthält, getrennt. Die Olefinfraktion besteht zu mehr als 85 %, bevorzugt mehr als 90, insbesondere 95 bis über 98 % aus 1-Olefin. Optional wird sie zu noch reinerem 1-Olefin aufgearbeitet. Das nicht
-30- umgesetzte-Edukt kann in den Spaltungsreaktor zurückgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 1-Olefine können als Comonomere

bei der Herstellung von Polyolefinen verwendet werden. Weiterhin können sie Ausgangsstoff für organische Synthesen sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende Vorteile: Im Produktgemisch nach der Spaltung ist der Anteil an innenständigen Olefinen, die nicht bzw. nur schwer vom dem Wertprodukt 1-Olefin abtrennbar sind, gering. Die Olefinfraktion bei der Spaltung von 1-Methoxyoctan besteht zu 91,5 bis 98,5 % aus 1-Octen, 1 bis 8,4 % aus 2-Octen und 0,1 bis 2,0 % aus 3-, 4-Octenisomeren, sodass eine wirtschaftliche Gewinnung von reinem 1-Octen möglich ist.

- Die eingesetzten Katalysatoren besitzen im Prozess eine lange Lebensdauer, da eine Verkokung wie sie beim Einsatz von sauren Katalysatoren wie SiO_2 beobachtet wird, nahezu vollständig unterbleibt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung beschreiben, ohne ihre Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt:

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Ba-modifizierten Al_2O_3 -Katalysators

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators wurde ein saures γ -Aluminiumoxid mit Na_2O -Gehalt < 300 ppm der Fa.Axens verwendet. Das Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von $225 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Porenvolumen von $0,68 \text{ ml/g}$ lag als Extrudat (Zylinder mit einer Länge von 4-6 mm und einem Durchmesser von 1,25 mm) vor. Als Barium-Vorläufer für die basische Modifizierung des Aluminiumoxides mit Bariumoxid (BaO) wurde Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eingesetzt.

- Vor der Aufbringung des Bariumssalzes wurde das Aluminiumoxid zuerst bei 90°C 5 Stunden lang in einem Umluftrockenschrank getrocknet. Die getrockneten Strangextrudate wurden anschließend in einer Rotationstrommel (Drageetrommel) bei Raumtemperatur mit der Bariumnitrat-Lösung über eine Sprühdüse imprägniert.

Der gewünschte Barium-Gehalt in den zu imprägnierenden Strangextrudaten kann über die Konzentration der Ba-Salzlösung eingestellt werden. Nach der Imprägnierung wurden die mit dem Barium-Salz beladenen Al_2O_3 -Extrudate zuerst bei 110°C 5 Stunden lang in einem Umluftrockenschrank getrocknet. Die anschließende Kalzinierung, bei der das Bariumsalz zu

Bariumoxid bzw. einer Barium/Aluminium/Sauerstoffverbindung umgewandelt wird, erfolgte in einem Wirbelbettreaktor in Luftstrom 10 Stunden lang bei 450 °C.

Beispiel 2: Herstellung eines Na-modifizierten Al_2O_3 -Katalysators

5 Für die Herstellung des mit Na-modifizierten Al_2O_3 -Katalysators wurde das im Beispiel 1 beschriebene saure γ -Aluminiumoxid mit Na_2O -Gehalt < 300 ppm der Fa.Axens verwendet.

Als Imprägnierlösung wurde eine wässrige Natronlauge verwendet.

Die Aufbringung der Natronlauge auf die Al_2O_3 -Strangetrudate und die thermische Nachbehandlung (Trocknung und Kalzinierung) des Katalysators wurden nach dem in Beispiel

10 1 beschriebenen Herstellungsgang durchgeführt.

Beispiel 3: (Vergleichsbeispiel) Spaltung von 1-Methoxyoctan an einem unmodifizierten γ - Al_2O_3 - Katalysator

1-Methoxyoctan (1-MOAN, Methyl-n-octylether), erhalten durch Hydrierung von 1-
15 Methoxyoctadien (Telomerisierungsprodukt von 1,3-Butadien mit Methanol), wurde mit einer Reinheit von rd. 98 Gew.-% (2 % Hochsieder) für die Spaltung in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor in Gegenwart eines Katalysators eingesetzt. Bei dem Katalysator (Kat.1) handelte es sich um ein handelsübliches, oberflächenreiches saures γ - Al_2O_3 (BET-Oberfläche 225 m^2/g , Porenvolumen 0,68 cm^3/g) mit der Bezeichnung Spheralite 521C der Fa.
20 Axens.

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten Verdampfer bei 220 °C verdampft. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einem Druck von 1 bar im Reaktor wurden stündlich 75,0 g/h Edukt durch 13,9 g Katalysator in
25 Extrudatenform in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 5,4 h^{-1} , durchgeleitet. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt.

Die GC-Analyse des Spaltungsproduktes ist in Tabelle 1, Spalte 2, wiedergegeben.

30 Nach den vorliegenden Ergebnissen wurden bei einem 1-MOAN-Umsatz von rd. 84,6 % folgende Octen-Selektivitäten erzielt : Wertprodukt 1-Octen Sel. 86,7 % , Nebenprodukte, innenständige C_8 -Isomere : 2-Octene Sel. 5,7 % und 3-/4-Octene Sel. 2,1 %

Tabelle 1: Spaltung von 1-Methoxyoctan am unmodifizierten γ - Al_2O_3 - Katalysator

	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Komponente	Kat.1 (Vergleich)	Kat.2 (Erfindung)	Kat.3 (Erfindung)
1-Octen	56,59	59,39	60,41
t-4-Octen	0,38	0,01	0,01
3-Octene/c-4-Octen	0,96	0,44	0,33
t-2-Octen	0,96	0,99	0,73
c-2-Octen	2,75	2,97	1,75
Methanol	2,45	2,48	2,90
Dimethylether	11,26	10,89	10,84
Wasser	4,40	4,26	4,24
1-MOAN	16,38	15,84	13,16
Rest	3,88	2,74	5,71

Beispiel 4: (gemäß der Erfindung) Spaltung am mit Ba-modifizierten γ - Al_2O_3 -Katalysator

Das Produkt der Hydrierung von 1-Methoxyoctadien das 1-Methoxyoctan (1-MOAN) wurde mit einer Reinheit von rd. 98 Gew.-% (2 % Hochsieder) für die Spaltung in einem Durchfluss-Festbettreaktor, wie in Beispiel 3 beschrieben, in Gegenwart eines mit BaO modifizierten Aluminiumoxids (Al_2O_3 mit 1,0 Gew.-% BaO) aus dem Beispiel 1 eingesetzt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einem Druck von 1 bar im Reaktor wurden stündlich 50 g Methoxyoctan durch 14,1 g Katalysator in Zylinderform in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 3,5 h⁻¹, durchgeleitet. Wie im Beispiel 3, wurde das gasförmige Produkt in einem Kühler abgekühlt und in flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt.

Die GC-Analyse des Spaltungsproduktes ist in Tabelle 1, Spalte 3 (Kat.2), wiedergegeben.

Wie man aus der Tabelle 1 entnehmen kann, wird das 1-MOAN an mit Ba-modifiziertem Aluminiumoxid im Vergleich zum unmodifizierten, sauren γ -Aluminiumoxid (Kat.1) bei vergleichbaren MOAN-Umsätzen deutlich selektiver zum Wertprodukt 1-Octen bei geringerer Bildung von 3- und 4-Octenisomeren gespalten.

Bei einem 1-MOAN-Umsatz von rd. 83,7 % wurden an dem erfindungsgemäßen Katalysator folgende Octen-Selektivitäten erzielt : Wertprodukt 1-Octen Sel. 94,2 %, Nebenprodukte

innenständige C₈-Isomere : 2-Octene Sel. 5,0 % und 3 /4-Octene Sel. 0,7 % .

Beispiel 5: (gemäß der Erfindung) Spaltung am mit Na-modifizierten γ -Al₂O₃ -Katalysator

Wie in den Beispielen 3 und 4 wurde das Produkt der Hydrierung von 1-Methoxyoctadien das
5 1-Methoxyoctan (1-MOAN, Methyl-n-octylether) als Edukt für die Gasphasen-Spaltung in
einem Durchfluss-Festbettreaktor verwendet. Als Katalysator wurde ein mit Natronlauge
modifiziertes Aluminiumoxid (Al₂O₃ mit 1,5 Gew.-% Na₂O) aus dem Beispiel 2 eingesetzt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C im Reaktor wurden stündlich 25 g Methoxyoctan
durch 13,5 g Katalysator in Extrudatenform in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert
10 von 1,8 h⁻¹, durchgeleitet. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in
flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt.

Die GC-Analyse des Spaltungsproduktes ist in Tabelle 1, Spalte 4, wiedergegeben.

Wie man aus der Tabelle 1 entnehmen kann, wird das 1-MOAN auch an einem mit Na-
modifizierten γ -Aluminiumoxid (Kat. 3) bei geringer Bildung von 3-, 4-Octenen mit einer
15 hohen 1-Octen-Selektivität zum gewünschten Wertprodukt 1-Octen gespalten.

Bei einem 1-MOAN-Umsatz von rd. 86,2 % wurden folgende Octen-Selektivitäten
erzielt: Wertprodukt 1-Octen Sel. 93,8 % , Nebenprodukte innenständige C₈-Isomere : 2-
Octene Sel. 3,9 % und 3 /4-Octene Sel. 0,5 %.

20 Die unter Rest aufgeführten Nebenprodukte enthalten Komponenten, die ebenfalls zum 1-
Octen gespalten werden können, unter anderem Dioctylether. Auch diese können ggf. in die
Spaltung zurückgeführt werden.

**Beispiel 6 : (gemäß der Erfindung) Spaltung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) an einem
25 mit Na-modifizierten γ -Al₂O₃**

Methyl-tert.-butylether (MTBE, ter.-Butyl-methylether) von Oxeno mit einer Reinheit von
99,94 Gew.-% wurde als Edukt für die katalytische Gasphasen-Spaltung in einem Durchfluß-
Festbettreaktor eingesetzt. Als Katalysator für die Spaltung wurde ein mit Natronlauge
modifiziertes γ -Aluminiumoxid (Al₂O₃ mit 1,5 Gew.-% Na₂O) aus dem Beispiel 2 verwendet.

30

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten
Verdampfer bei 180 °C verdampft. Bei einer Reaktionstemperatur von 235 °C und einem

Druck von 1 bar wurden stündlich 15 g Methyl-tert.-butylether durch 20,0 g Katalysator in Extrudatenform in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von $0,75 \text{ h}^{-1}$, durchgeleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in einem Kühler abgekühlt und in flüssiger Form in einer Glasvorlage gesammelt.

- 5 Nach der GC-Analyse enthält der Reaktionsaustrag neben dem nicht umgesetzten Edukt Methyl-tert.-butylether (38,0 Gew.-% MTBE) folgende Spaltprodukte:

38,83 Gew.-% Isobuten, 21,58 Gew.-% Methanol, 1,06 Gew.-% Dimethylether, 0,43 Gew.-% Wasser und 0,10 Gew.-% 2,4,4-Trimethylpentene.

- 10 Nach diesem Ergebnis werden bei MTBE-Umsätzen von rd. 62% sehr hohe Selektivitäten (> 99,7 %) zu dem Zielprodukt Isobuten erzielt. Die Selektivitäten der MTBE-Spaltung zu Methanol liegen, bedingt durch die Dimethylether-Bildung bei rd. 95,5 %.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von α -Olefinen mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen durch
katalytische Spaltung von 1-Alkoxyalkanen,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Spaltung an Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid enthaltend 0.01 bis 10
Gew.-% mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalioxids, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass als Alkalioxid Kalium- und/oder Natriumoxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass als Erdalkalioxid Strontium-, Magnesium- und/oder Bariumoxid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-% Titanoxid, Siliziumdioxid und/oder
20 Thoriumoxid enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die katalytische Spaltung bis zu einem Umsatz von 10 bis 95 % durchgeführt wird.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Spaltung in der Gasphase durchgeführt wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Spaltung bei einer Temperatur von 100 bis 600 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1-Methoxyoctan, 1-Ethoxyoctan, tert.-Butylmethylether, tert.-Amylmethylether, tert.-Amylethylether oder tert.-Amylbutylether zu den entsprechenden α -Olefinen und

5 Alkoholen gespalten wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 673 547 A (ALAIS & FROGES & CAMARQUE CIE) 11 June 1952 (1952-06-11) page 1, column 1, line 13 - line 36	1-8
A	US 4 395 580 A (HELLIN MICHEL ET AL) 26 July 1983 (1983-07-26) column 2, line 64 -column 3, line 36	1-8
A	DE 101 05 751 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 22 August 2002 (2002-08-22) cited in the application examples 2,3	1-8
A	GB 2 128 972 A (SHELL INT RESEARCH) 10 May 1984 (1984-05-10) page 1, line 17 - line 45	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2004

Date of mailing of the international search report

29/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11919

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 673547	A	11-06-1952	NONE	
US 4395580	A	26-07-1983	FR 2492809 A1 DE 3142461 A1 JP 1495628 C JP 57102821 A JP 63042608 B MX 7284 E	30-04-1982 09-06-1982 16-05-1989 26-06-1982 24-08-1988 11-04-1988
DE 10105751	A	22-08-2002	DE 10105751 A1 BR 0207078 A CA 2434505 A1 WO 02062732 A1 EP 1358140 A1 HU 0303276 A2 NO 20033511 A TW 548265 B US 2004059170 A1	22-08-2002 20-01-2004 15-08-2002 15-08-2002 05-11-2003 28-01-2004 07-08-2003 21-08-2003 25-03-2004
GB 2128972	A	10-05-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11919

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C1/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 673 547 A (ALAIS & FROGES & CAMARQUE CIE) 11. Juni 1952 (1952-06-11) Seite 1, Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 36	1-8
A	US 4 395 580 A (HELLIN MICHEL ET AL) 26. Juli 1983 (1983-07-26) Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 36	1-8
A	DE 101 05 751 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 22. August 2002 (2002-08-22) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2,3	1-8
A	GB 2 128 972 A (SHELL INT RESEARCH) 10. Mai 1984 (1984-05-10) Seite 1, Zeile 17 - Zeile 45	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 673547	A	11-06-1952	KEINE	
US 4395580	A	26-07-1983	FR 2492809 A1	30-04-1982
			DE 3142461 A1	09-06-1982
			JP 1495628 C	16-05-1989
			JP 57102821 A	26-06-1982
			JP 63042608 B	24-08-1988
			MX 7284 E	11-04-1988
DE 10105751	A	22-08-2002	DE 10105751 A1	22-08-2002
			BR 0207078 A	20-01-2004
			CA 2434505 A1	15-08-2002
			WO 02062732 A1	15-08-2002
			EP 1358140 A1	05-11-2003
			HU 0303276 A2	28-01-2004
			NO 20033511 A	07-08-2003
			TW 548265 B	21-08-2003
			US 2004059170 A1	25-03-2004
GB 2128972	A	10-05-1984	KEINE	